

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 1 1 日
Date of Application:

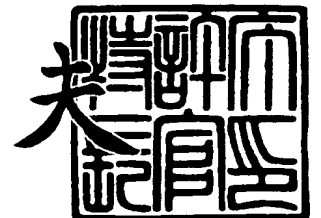
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 6 4 5 3 2
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 6 4 5 3 2]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 9 1 8 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 FF828781

【提出日】 平成15年 3月11日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 3/00
C08L101/00
B65D 1/09

【発明の名称】 樹脂成形品

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 鈴木 文行

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 望月 正

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080159

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 望稔

【電話番号】 3864-4498

【選任した代理人】**【識別番号】** 100090217**【弁理士】****【氏名又は名称】** 三和 晴子**【電話番号】** 3864-4498**【選任した代理人】****【識別番号】** 100112645**【弁理士】****【氏名又は名称】** 福島 弘薫**【電話番号】** 3864-4498**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 006910**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0105042**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂成形品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリ乳酸を主成分とする結晶性生分解性プラスチック、ガラス繊維、およびカップリング剤で表面処理された中空ガラスバルーンを含有する組成物を、成形し結晶化させてなる、熱変形温度が 8 0 ℃ 以上、密度 1. 2 g / c m³ 以下である樹脂成形品。

【請求項 2】

生分解性プラスチック、ガラス繊維、および中空ガラスバルーンの合計量中の、前記ガラス繊維が 5 ～ 3 0 質量%であり、前記中空ガラスバルーンが 5 ～ 3 0 質量%であり、ガラス繊維の質量%が中空ガラスバルーンの質量%の 1. 9 倍以下で、その合計量が 4 0 質量%以下である請求項 1 に記載の樹脂成形品。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、樹脂成形品に関し、特に、樹脂部材または部品として必要な諸機能および性能を保持するとともに、耐熱性に優れるため、夏場の自動車の車内などの高温雰囲気曝された場合でも変形等を生じず、周囲の部材、部品等の機能または性能に悪影響を与えず、軽量であり、求められる機能を十分に果たすことができ、かつ再利用が可能で、また廃棄された際には環境に悪影響を与えないポリ乳酸樹脂成形品に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、多くの工業製品を構成する部材、部品等には、求められる機能、性能、性状等に応じて、各種の樹脂素材を単独または複合してなる成形材料を所要の形状に成形した樹脂成形品が使用されている。例えば、写真記録材料、磁気記録材料、光記録材料等の記録材料を収納、包装、被覆、保護、搬送、保管または形態保持するための容器、筐体、蓋、巻き芯等の部材または部品、また、カセットケ

ース等の部材には、各種の樹脂成形品が使用されている。また、記録材料本体を収納する部材として、カセット、マガジン、レンズ付きフィルムケース等、あるいは単に記録材料を保護するための容器、オーディオカセットテープ、ビデオテープ等の収納ケース、CD、MD等の収納ケースなどにも各種の樹脂素材からなる樹脂成形品が使用されている。

【0 0 0 3】

ところで、これらの樹脂成形品の大部分は、その機能を発揮した後には、廃棄処理されるか、再利用可能であれば、再生処理される。例えば、前記記録材料を構成する各種の部材または部品等の樹脂成形品は、記録材料の使用時または使用中に分離されて廃棄され、また、廃棄される記録材料に付随して廃棄される。

しかし、従来の樹脂成形品は廃棄された際に自然環境では分解し難く、環境を汚染する一つの要因となっている。また、焼却処理した場合にはダイオキシン等の環境汚染物質の発生等を招く場合もある。

【0 0 0 4】

そこで、近年、自然環境下で分解される素材からなる成形品を使用することが検討されている。このような自然環境下で分解される樹脂素材として生分解性樹脂が知られている。例えば、近年、ビート、トウモロコシ等の植物の発酵物、あるいは生ゴミ等の生活廃棄物の発酵物等の入手容易な原料からポリ乳酸樹脂が安価に大量生産可能となり、このポリ乳酸樹脂は再生可能で、自然界において微生物の作用により分解され、環境に負担をかけない地球環境に優しい生分解性樹脂として注目されている。

【0 0 0 5】

しかし、ポリ乳酸樹脂は、ガラス転移温度が58℃と低いため、60℃を超えると軟化が甚だしくなり、例えば、夏場の自動車内のダッシュボード上のように高温となる環境に放置された場合には変形するおそれがあり、耐熱性が必要とされる用途には利用が困難である。そこで、従来技術では、結晶サイズが1.4～4.5nmの範囲内である炭素繊維と、生分解性を有する樹脂を含んでなる炭素繊維強化樹脂複合体が、力学的特定および導電性に優れることが報告されている（特許文献1）。

また、ポリ乳酸の射出発泡成形品を得る射出発泡成形方法および装置が提案されている（特許文献 2）。

【 0 0 0 6 】

さらに、ポリ乳酸樹脂の充填剤に、炭酸カルシウム、マイカ、珪酸カルシウム、ホワイトカーボン、石綿、陶土（焼成）、ガラス繊維、酸化チタン又はこれらの混合物を用いる生分解性カードが提案されている（特許文献 3）。

しかし、強化繊維を添加する方法では、比重の大きな強化繊維では、通常のプラスチックで作られる成形品に比べ重くなるという問題があった。

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 1 - 3 2 9 0 7 2 号公報

【特許文献 2】

特開 2 0 0 2 - 7 9 5 4 5 号公報

【特許文献 3】

特開 2 0 0 1 - 0 5 5 4 9 8 号公報

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記の従来技術の問題点を解決し、ポリ乳酸を主成分とする結晶性生分解性プラスチックからなり、耐熱性が良好で、かつ軽量であり、熱可塑性で再利用が可能で、また自然界に放置されても最終的に微生物によって分解され、環境上の問題が生じるおそれがない樹脂成形品を提供することである。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

本発明は以下の各発明を提供する。

（1）ポリ乳酸を主成分とする結晶性生分解性プラスチック、ガラス繊維、およびカップリング剤で表面処理された中空ガラスバルーンを含有する組成物を、成形し結晶化させてなる、熱変形温度が 8 0 ℃ 以上、密度 1. 2 g / c m³ 以下である樹脂成形品。

（2）生分解性プラスチック、ガラス繊維、および中空ガラスバルーンの合計

量中の、前記ガラス繊維が5～30質量%であり、前記中空ガラスバルーンが5～30質量%であり、ガラス繊維の質量%が中空ガラスバルーンの質量%の1.9倍以下で、その合計量が40質量%以下である上記(1)に記載の樹脂成形品。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の樹脂成形品について詳細に説明する。

本発明において、樹脂成形品とは、機能性材料を構成する構成部材、あるいは記録材料を収納、包装、被覆、保護、搬送、保管、形態支持等のために用いられる容器、蓋およびそれに付随する付属部品、あるいは、前記機能性材料を装填してその機能を発揮させるために成形された成形品をいう。例えば、機能性材料としては、写真感光材料、磁気記録材料、光記録材料等の各種記録材料、あるいは感圧または感熱の記録材料、半導体メモリー利用の記録材料などが挙げられる。記録材料の具体例としては、ネガフィルム、リバーサルフィルム、印画紙、モノシートあるいはピールアパート式のインスタント写真フィルム等の写真感光材料、オーディオカセットテープ、ビデオカセットテープ、フレキシブルディスク、コンピュータデータ記録用磁気テープ等の磁気記録材料、CD、CD-R、CD-RW、DVD、DVD-R、DVD-RW、MD等の光記録材料などが挙げられる。

【0011】

この樹脂成形品の具体例として、写真感光材料においては、135、110、120、220等の各種規格のネガフィルムまたはリバーサルフィルムのスプール、本体容器、また、収納容器、蓋等、インスタントフィルムパック用ケースなどの構成部材（例えば、容器本体、遮光シート、弾性板、可撓性遮光シート、遮光片、底面遮光シート等の構成部材または部品）、レンズ付きフィルムの筐体、内部機構部品などの各種の部材または部品が挙げられる。また、磁気記録材料においては、オーディオカセットテープ、ビデオカセットテープ、コンピュータデータ記録用磁気テープ、フレキシブルディスク等を収納するカセット筐体およびその構成部品やそれらを収納するケースなどが挙げられる。さらに光記録材料に

においては、MDのカセットやCD、CD-R、CD-RW、DVD、DVD-R、DVD-RW、MD等を収納するケースが挙げられる。

【0012】

本発明の生分解性プラスチックは、ポリ乳酸を主材とするものである。このポリ乳酸は、L-乳酸のホモポリマー、L-乳酸とD-乳酸との共重合体、またはL-乳酸とヒドロキシカルボン酸の共重合体、あるいはこれらの混合物である。ヒドロキシカルボン酸としては、例えば、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸等が挙げられる。一般に、ポリ乳酸はL体のみが生分解が可能である。乳酸のホモポリマーは工業的には天然物であるデンプンを乳酸発酵させて乳酸を得、これを重合させて作られ、この過程で異性化反応が生じる。したがって、通常、乳酸のホモポリマーは少量のD体を不純物として含むものである。また、L体純度が低いとポリ乳酸の結晶化が阻害されるため、本発明で用いられるポリ乳酸はL体純度が88%以上、好ましくは95%以上、特に好ましくは97~100%であるものが望ましい。

【0013】

ポリ乳酸の重量平均分子量(Mw)や分子量分布は、実質的に、成形加工が可能であれば特に制限されない。本発明で使用するポリ乳酸の分子量は、実質的に十分な機械物性を示すものであれば特に制限されないが、一般的には、重量平均分子量(Mw)として、1万~50万が好ましく、3万~40万がより好ましく、5万~30万がさらに好ましい。一般的には、重量平均分子量(Mw)が1万より小さい場合、機械物性が充分でなかったり、逆に分子量が50万を超える場合、取扱困難となったり、不経済となったりする場合がある。

【0014】

また、本発明の生分解性プラスチックには、前記ポリ乳酸以外に、ポリブチレンサキシネート、ポリエチレンサキシネート、変性ポリエチレンテレフタレート、ポリヒドロキシブチレート、変性デンプン、ポリカプロラクトン等の生分解性樹脂をポリ乳酸の結晶化を阻害しない程度に配合してもよい。

【0015】

ガラス繊維としては、市販のチョップドストランド、ロービングを用いること

ができる。繊維径は $1 \sim 30 \mu\text{m}$ の物が好ましく、更に好ましくは $3 \sim 20 \mu\text{m}$ である。 $3 \mu\text{m}$ 未満だと製造が困難で実用的でなく、 $20 \mu\text{m}$ を超過すると製品外観が悪くなる。チョップドストランドを用いる場合にはその繊維長は特に限定されるものではないが操作性から $1 \sim 10 \text{mm}$ のものが好ましい。また、本発明でガラス繊維の表面処理にアミノシラン等の表面処理剤を用いても良い。モノアミノシラン、ジアミノシラン、トリアミノシラン等があげられる。好ましくはモノアミノシラン、ジアミノシランであり、具体的には $\text{N}-\beta$ (アミノエチル) - γ アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\text{N}-\beta$ (アミノエチル) - γ アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ アミノプロピルトリエトキシシラン等が使用される。また、エポキシ樹脂、酢酸ビニル等の集束剤を選択して使用しても良い。

【0016】

ガラス繊維の添加量は、生分解性プラスチック、ガラス繊維、および中空ガラスバルーンの合計量中の $5 \sim 30$ 質量%であるのが好ましい。この範囲であれば、樹脂特性を損なうことなく耐熱性を向上できる。より好ましくは $5 \sim 20$ 質量%とする。

本発明者等は、ポリ乳酸を主成分とする生分解性プラスチックをガラス繊維で強化し、これを結晶化させた成形品は優れた耐熱性を有することを見出し、特願 2001-317053 号出願で記載している。ガラス繊維は、強化繊維として、価格および性能のバランスに優れている。ガラス繊維と中空バルーンとを併用することにより初めて本発明の成形品は、耐熱性、機械的特性、および軽量化を達成できる。

【0017】

本発明に用いる中空ガラスバルーンは、ガラス微小中空球または中空ガラス粒子のことであり、一般に市販されている物を用いることができる。平均粒子密度は $0.2 \sim 1.0 \text{g/cc}$ であり、好ましくは $0.3 \sim 0.8 \text{g/cc}$ である。 1.0g/cc を超過すると軽量化効果が薄く、 0.2g/cc 未満だと耐圧強度が不足し、混練、射出成形時に破損してしまう。また、本発明における中空ガラスバルーンは、あらかじめカップリング剤で処理される。カップリング剤で表面処理されたガラスバルーンはマトリックス樹脂との均質混合性、密着性に優れ

ていて、得られる樹脂成形品の衝撃強度が高い。

【0018】

カップリング剤の好ましい具体例としては、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメチルシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、 γ -アニロプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、ビニルアセトキシシランなどのシランカップリング剤、また、イソプロピルトリス（イソステアロイル）チタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、イソプロピルトリス（N-アミノエチルーアミノエチル）チタネート、テトラオクチルビス（トリデシルホスファイト）チタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルホスフェート）チタネートなどのチタネート系カップリング剤、また、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートなどのアルミニウム系カップリング剤およびジルコアルミネート系カップリング剤などが挙げられる。

【0019】

ガラス中空バルーンの添加量は、生分解性プラスチック、ガラス繊維、および中空ガラスバルーンの合計量中の5～30質量%であるのが好ましい。この範囲であれば、耐熱性を損なうことなく軽量化を達成できる。より好ましくは5～20質量%とする。

ガラス繊維の質量%が中空ガラスバルーンの質量%の1.9倍以下が好ましく、1.5倍以下がより好ましい。また、ガラス繊維の質量% \leq 中空ガラスバルーンの質量%であるのが好ましい。この範囲とすると、樹脂成形品の耐熱性、機械的特性を損なうことなく軽量化を達成できる。ガラス繊維と中空ガラスバルーンとの合計量は、生分解性プラスチック、ガラス繊維、および中空ガラスバルーンの合計量中の40質量%以下とするのが好ましい。合計量が40重量%超では、成形品の衝撃強度が低下するため好ましくない。

【0020】

本発明の成形品には、上記の必須成分以外に、繊維状補強材、結晶核剤、カー

ボンブラック等の遮光性充填剤、タルク、マイカ等の充填剤、シリコンオイル等の摺動性改良剤、顔料等の着色剤、酸化防止剤、抗菌剤、防カビ剤、発泡剤、紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤、可塑剤などを本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて配合することもできる。さらに、結晶核剤としては、例えば、タルク、カオリン、カオリナイト、カオリンクレー、硫酸バリウム、シリカ、乳酸カルシウム、安息香酸ナトリウム等の無機系核剤、あるいは有機系核剤が挙げられる。

【0021】

本発明に用いる成形し結晶化する方法は特に限定されるものではなく、熱可塑性樹脂一般に適用される成型法、すなわち一軸、二軸等の押出成形、中空成形、射出成形、シート成形、熱成形、回転成形、積層成形等の成形法により成形することができるが、中でも、射出成形が好ましい。また、必要により適宜、乾燥、ペレット化、アニール工程等を行うことができる。本発明の成形品は、必要に応じて、塗装、めっき等の本発明の効果を損なわない他の処理を施すことができることはもちろんである。

【0022】

本発明の成形品は、ガラス繊維とガラスバルーンとを含有するので、耐熱性に優れ、また、従来耐熱性を改良すると比重が大きくなるという問題点を解決し、耐熱性を損なうことなく軽量化でき、成形後の熱変形温度が80℃以上、密度1.2 g/cm³以下の成形品が得られる。好ましくは、成形後の熱変形温度が90℃以上、密度1.1 g/cm³以下である。

【0023】

【実施例】

(実施例1)

①ポリ乳酸の乾燥条件: 90℃の真空乾燥機で8時間乾燥

②中空ガラスバルーンの表面処理: 蒸留水400質量部に酢酸を少量添加してpHを約4として信越化学製シランカップリング剤KBM402を1質量部添加し攪拌した。そこに中空ガラスバルーン(住友3M製ガラスバブルスS60/1800)20質量部を投入し30分間混合し、ろ過し120℃で乾燥した。

【0024】

(1) 乾燥したポリ乳酸ペレット（島津製作所 L a c t y 9 0 2 0）にガラス繊維（C S 3 P E 9 4 1）、上記で表面処理した中空ガラスバルーンを、表1の量で添加し、二軸押し出し機で混練して再びペレット化してガラス繊維と中空ガラス粒子を含有するポリ乳酸ペレットを得た。これを前記と同条件で再度乾燥し、射出成形機に供給し成形品サンプルを得た。射出時の最大圧力は50MPaであり、保圧力は60MPaとした。以下同様に表1のサンプルを得た。サンプルの評価を行い結果を表1に示した。

【0025】

（比較例1～2）実施例1と同様の工程で樹脂成形品を得た。ただし、表1に示すように、中空ガラスバルーンを用いなかった場合と、表面処理しない中空ガラスバルーンを用いた場合で得られた比較例の樹脂成形品の特性を評価して表1に示した。

【0026】

評価は以下の測定で行った。

- 1) 衝撃強度: I z o d 衝撃 J I S K - 7 1 1 0 に準拠して測定した。
- 2) 比重: J I S K - 7 1 1 2 に準拠して密度を測定した。
- 3) 熱変形温度: J I S K - 7 2 0 7 に準拠して、18.5kg 荷重にて測定した。

【0027】

【表 1】

表 1

	ガラス繊維 (wt%)	中空ガラス粒子 (wt%)	比 重 (g/cm ³)	熱変形温度 (℃)	衝撃強度 (J/m ²)	備 考
実施例1-1	7.5	7.5	1.19	132	15	
実施例1-2	7.5	15	1.10	132	14	
実施例1-3	15	15	1.15	142	13	
比較例1-1	7.5	0	1.25	125	21	
比較例1-2	15	0	1.31	151	26	
比較例2-1	15	7.5	1.20	141	11	表面処理なし
比較例2-2	15	15	1.15	142	10	表面処理なし

【0028】

【発明の効果】

本発明は、耐熱性に優れるため、夏場の自動車の車内などの高温雰囲気には曝された場合でも変形等を生じず、機械的強度も高く、軽量であり、かつ熱可塑性で再利用が可能で、また廃棄された際には環境に悪影響を与えない樹脂成形品である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 機械的特性と耐熱性に優れ、軽量であり、かつ熱可塑性で再利用が可能で、また廃棄された際には環境に悪影響を与えない樹脂成形品の提供。

【解決手段】 ポリ乳酸を主成分とする結晶性生分解性プラスチック、ガラス繊維、およびカップリング剤で処理した中空ガラスバルーンを含有する組成物を、成形し結晶化させてなる、熱変形温度が 8 0 ℃ 以上、密度 1 . 2 g / c m³ 以下である樹脂成形品。

【選択図】 なし

特願 2003-064532

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社